

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tomoko AOKI et al.

Docket No.

2003JP317

Serial No.

10/565,429

Filing Date

January 28, 2006

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

To Be Assigned

Invention: COATING COMPOSITION AND LOW DIELECTRIC SILICEOUS MATERIAL PRODUCED
BY USING THE SAME

I hereby certify that this JP 8-51271 - 5 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The


Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

May 8, 2006

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-51271

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/28		A		
C 0 4 B 35/589				
H 0 1 L 23/28		Z 6921-4E		
H 0 5 K 1/03	6 1 0	D 7511-4E		
			C 0 4 B 35/ 58	1 0 2 N
			審査請求 未請求	請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-76211	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成7年(1995)3月31日	(72)発明者	ローレン アンドリュウ ハルスカ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, ジェイムス ストリート 4510
(31)優先権主張番号	2 2 1 5 9 7	(72)発明者	キース ウィントン マイケル アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, シーバート 2715
(32)優先日	1994年4月1日	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 エレクトロニクス基材上に保護被覆を形成する方法

(57)【要約】

【目的】 様々なエレクトロニクス基材に対して有効な保護被覆を形成する方法を提供する。

【構成】 ポリシラザンと充填剤とを含む被覆組成物を基材に塗布し、次いでこの塗布された基材をポリシラザンをセラミックに変えるのに十分な温度で加熱することを含む。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザンと充填剤を含んでなる被覆組成物をエレクトロニクス基材上へ塗布し、この塗布された基材を 50～1000℃の範囲の温度で最高で 6 時間加熱して当該被覆組成物をセラミックに変えることを含む、エレクトロニクス基材上に保護被覆を形成する方法。

【請求項 2】 溶媒、前記ポリシラザン及び前記充填剤を含む液体混合物を前記基材に塗布し、そして次に当該溶媒を蒸発させることを含む方法により、前記被覆組成物を前記基材に適用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記塗布された基材を、空気、 O_2 、酸素プラズマ、不活性ガス、窒素、アンモニア、アミン類、湿分及び N_2O から選ばれた 1 又は 2 種以上の化合物を含有している環境中で加熱する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記セラミック被覆の誘電率が 8 未満である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 前記セラミック被覆の誘電率が 12 より高い、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 請求項 1 記載の方法により被覆されたエレクトロニクス基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリシラザンと充填剤を含んでなる組成物を使って保護被覆を形成する方法に関する。これらの被覆は様々なエレクトロニクス基材に対して有効である。

【0002】

【従来の技術】 ポリシラザンを使用して電子デバイス上にセラミック被覆を形成することは、当該技術分野において知られていることである。例えば、国際公開第 93/02472 号パンフレットには、ポリシラザン樹脂の溶液をエレクトロニクス基材に塗布し、続いてこの塗布した基材を空气中で 150～800℃の範囲内の温度で加熱する方法が開示されている。しかし、この刊行物には、被覆中で充填剤を使用することは記載されていない。

【0003】 同様に、ポリシラザンから得られたセラミック被覆中で充填剤を使用することも当該技術分野において知られている（特開平 3-52287 号公報及び特開平 1-221466 号公報）。しかしながら、これらの刊行物にそのような材料をエレクトロニクス基材に対する保護被覆として使用することは記載されていない。

【0004】 特開平 3-250082 号公報にも、ポリシラザンから得られたセラミック中に導電性の粉体を混入することが記載されている。しかし、それにはエレクトロニクス基材に対する保護被覆は記載されていない。

【0005】

【発明の開示】 本発明の発明者らは、電子デバイスを保護するための有効な被覆をポリシラザンと充填剤とを含

2

んでなる組成物から形成することができることを見いだした。

【0006】 本発明は、エレクトロニクス基材の表面に保護被覆を形成する方法と、それにより被覆された基材とに関する。この方法は、ポリシラザンと充填剤とを含んでなる組成物を最初にエレクトロニクス基材の表面に塗布することを含むものである。次に、この塗布した基材を、当該組成物をセラミック被覆に変えるのに十分な温度で加熱する。

10 【0007】 望ましい保護被覆を、ポリシラザンと充填剤を含む組成物からエレクトロニクス基材上に形成することができる。それから得られた被覆の厚さ（例えば $> 40 \mu m$ ）は、ポリシラザンだけから得られたもの（例えば $< 2 \mu m$ ）より厚い。発明者らは、充填剤に応じた電気的性質を備えた、割れと細孔のないいろいろな被覆を得ることができるということを見いだした。

【0008】 これらの利点のために、本発明の被覆はエレクトロニクス基材に対する保護被覆として特に有益である。このような被覆は、パッシベーション被覆もしくは誘電性被覆として、層間誘電性層として、トランジスタのようなデバイスを製造するためのドーパされた誘電性層として、キャパシタやキャパシタ様デバイス、多層デバイス、3-D デバイス、SOI デバイスを製造するためのシリコン（ケイ素）を含有している顔料入りバインダー系として、超伝導体、超格子デバイスのための被覆として、いたずら防止（tamperproof）被覆その他として、役立つことができよう。

【0009】 ここで使用する「セラミック被覆」という表現は、ポリシラザン-充填剤組成物を加熱後に得られた硬質の被覆を指すものである。この被覆は、無定形シリカ（ SiO_2 ）物質も、ポリシラザンと充填剤を加熱することで得られる残留炭素、窒素、シラノール及び／又は水素（それぞれ例えば、 $Si-C$ 、 $Si-N$ 、 $Si-OH$ 、 $Si-H$ ）が完全になくなっていない無定形のシリカ様物質も含む。「充填剤」という表現は、ポリシラザン及び最終のセラミック被覆中に分配されている微細に分割された固相を言うものである。「エレクトロニクス基材」という表現は、シリコンに基づくデバイス、ガリウムヒ素に基づくデバイス、フォーカルプレーンアレー、オプトエレクトロニックデバイス、光電池及び光学デバイスといったような、電子デバイス類や電子回路類を包含するものである。

【0010】 本発明の方法では、ポリシラザンと充填剤を含む被覆組成物を基材へ適用し、次いでこの被覆した基材を、ポリシラザンをセラミックに変えるのに十分な温度で加熱することを含む方法によって、基材上に保護セラミック被覆を形成する。

【0011】 本発明において有用なポリシラザン（あるいはシラザンポリマー）は、当該技術分野においてよく知られており、それらの構造は特に重要ではない。これ

3

らのポリシラザンは一般に、 $[R_2SiNH]$ 、 $[RSi(NH)_{1.5}]$ 及び/又は $[R_3Si(NH)_{1/2}]$ タイプの単位を含有していて、これらの式中の各Rは、水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基、及びアルケニル基から独立に選ばれる。当然、本発明で有用なポリシラザンは他のシラザン単位を含有してもよい。事例には、 $[MeSi(NH)_{1.5}]$ 、 $[Me_2SiNH]$ 、 $[ViSi(NH)_{1.5}]$ 、 $[Vi_2SiNH]$ 、 $[PhMeSiNH]$ 、 $[PhViSiNH]$ 、 $[MeViSiNH]$ 、 $[HSi(NH)_{1.5}]$ 及び $[H_2SiNH]$ が含まれる。ここで使用するMeはメチル基であり、Viはビニル基であり、Phはフェニル基である。本発明を実施するには、ポリシラザンの混合物を使用してもよい。

【0012】本発明のポリシラザンは、当該技術分野でよく知られている手法によって調製することができる。使用する実際の手法は重要ではない。適当なプレセラミックシラザンポリマー又はポリシラザンを、米国特許第4540803号明細書及び米国特許第4543344号明細書の方法により調製してもよい。本発明のために適当な他のポリシラザンを、米国特許第4312970号、同第4340619号、同第4395460号及び同第4404153号各明細書の方法により調製することができる。適当なポリシラザンには、米国特許第4482689号及び同第4397828号各明細書により調製されるものも含まれる。なおこのほかのポリシラザンには、ヨーロッパ特許第351747号、米国特許第4543344号、ヨーロッパ特許第332374号、米国特許第4656300号又は第4689252号、及び米国特許第5030744号各明細書のものが含まれる。

【0013】殊に好ましいポリシラザンは、ポリマーの繰返し単位に炭素がないものである。と言うのは、結果として得られた被覆に炭素の汚染がほとんどないからである。そのようなポリマーでは $Me_3Si(NH)_{1/2}$ のような末端ブロック原子団を容認することができる。と言うのは、それらは後の熱分解工程中に除去されるからである。

【0014】最も好ましいポリマーは、米国特許第4340619号明細書及び米国特許第4540803号明細書のものである。前者のシラザンポリマーは、一般式 $(Cl, R, Si)_2NH$ の塩素含有ジシラザン又は塩素含有ジシラザン混合物を、一般式 $(R'_3Si)_2NH$ のジシラザンと、揮発性の副生物を蒸留しながら25~300℃の範囲の温度で、本質的に無水の不活性雰囲気中で接触及び反応させて調製される。これらの式におけるRはビニル基、炭素原子数1~3のアルキル基、又はフェニル基であり、R'はビニル基、水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、又はフェニル基であり、xは0.5~3の値、yは0~2.5の値であり、x+yの合計は3に等しい。前者のポリマーの殊に好ましい態様は、メチルクロロジシラザンとヘキサメチルジシラザンとを反応させて

4

メチルポリジシラザンを生成することを伴うものである。生成物のシラザンポリマーは比較的高い塩素イオン含有量を有することがあり、そしてそれは本発明で使用する前に低下させることが好ましい。そのような除去のための方法は、米国特許第4772516号明細書に記載されており、これは生成物のポリマーを塩素を除去するのに十分な時間アンモニアで処理することを含むものである。

【0015】上記の後者の方のシラザンポリマーは、トリクロロシランとジシラザンとを、揮発性副生物を蒸留しながら25~300℃の範囲の温度で本質的に無水の非活性雰囲気中で接触及び反応させることを含む方法により調製される。この方法で用いられるジシラザンは式 $(R_3Si)_2NH$ を有し、この式のRはビニル基、水素原子、フェニル基及び炭素原子数1~3のアルキル基から選ばれる。この後者のポリマーの殊に好ましい態様は、トリクロロシランとヘキサメチルジシラザンを反応させてヒドリドポリシラザンを生成することを必要とする。

【0016】ここではいく種類かのポリマーのみを説明しているだけであるが、本発明においてはほとんどどのようなポリシラザンを使用してもよい。

【0017】ここで使用される充填剤は、他のポリマーとともに被覆（コーティング）において使用するために当該技術分野で知られているものである。これらには、粉体、粒体、フィラメント、フレーク及び微小中空球を含めたいろいろな形態の、様々な無機及び有機の充填剤、殊に無機充填剤、が含まれる。無機充填剤の例には、合成及び天然の材料、例えば種々の金属及び非金属の酸化物、窒化物、ホウ化物及び炭化物の如きもの、例を挙げればガラス、アルミナ、シリカ、一酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ルテニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、ニホウ化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素といったようなものや、炭酸カルシウムや、高誘電率充填剤、例えばストロンチウム、ジルコニウム、バリウム、鉛、ランタン、鉄、亜鉛及びマグネシウムのような金属のチタン酸塩、ニオブ酸塩又はタングステン酸塩（これらには、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、ニオブ酸鉛、チタン酸リチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウムバリウム、チタン酸ジルコニウムランタン鉛、チタン酸ジルコニウム鉛及びタングステン酸鉛が含まれる）の如きものや、放射線不透過性の材料（放射線の透過を防止する材料）、例えばバリウム、鉛、銀、金、カドミウム、アンチモン、スズ、パラジウム、ストロンチウム、タングステン及びビスマスの不溶性塩類のようなもの（これらには炭酸塩、硫酸塩及び酸化物といったような塩類（例、硫酸バリウム）が含まれる）や、光学的に不透明な充填剤、例えば無機顔料、窒化ケイ素粉末、炭化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、シリカ及びア

5

ルミナのようなものや、いたずら防止 (tamperproof) 材料 (酸化により熱を発する材料)、例えばマグネシウム、鉄、スズ、ケイ素、亜鉛のようなものや、沈降ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム又は他のケイ酸塩類、顔料、蛍光体、珪灰石、雲母、カオリン、粘土及びタルクが含まれる。同様に、何らかの有機材料、例えばセルロース、ポリアミド及びフェノール樹脂等を使用してもよい。

【0018】本発明で使用される好ましい充填剤は、被覆に対して意図される用途に依存する。例を挙げれば、被覆を層間誘電体として使用する場合には、被覆の誘電率が8未満の低いものになるように、シリカあるいはアルミナのような材料が望ましかろう。同じように、12より高い誘電率を持つ被覆が所望される場合には、チタン酸バリウムあるいは二オプ酸鉛のような材料が望ましかろう。同様に、不透明な被覆が所望される場合には、光学的に不透明なあるいは放射線不透過性の材料が望ましかろう。

【0019】上記の充填剤の数平均粒子寸法と形状は、充填剤の種類、所望の被覆厚さその他のような因子に応じて広い範囲にわたって変えることができる。被覆は一般には厚さが500 μ m未満であるから、これより小さい粒子寸法が一般には使用される。好ましい数平均粒子寸法は50 μ m未満の範囲にあり、最も好ましい数平均粒子寸法は10 μ mまでのサブミクロン範囲にある。

【0020】本発明で使用される充填剤の量も、例えば最終の被覆に求められる品質や電気的特性に応じて、広い範囲にわたって変えることができる。一般には、充填剤は、充填剤を結合するのに十分な樹脂が存在するのを保証するようにポリシラザンの重量を基にして90重量%未満の量で用いられる。明らかに、より少量 (例えば1~5重量%) の充填剤を使用することもできる。

【0021】所望ならば、本発明の被覆組成物中にはこのほかの物質が存在してもよい。例えば、充填剤の表面をより良好な接着性のために改質する物質を使用してもよい。そのような物質には、例えば、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン及びビニルトリアセトキシシランのようなシラン類を含めることができる。同様に、沈殿防止剤、例としてセルロース、粘土、ヒュームドシリカ、ステアレート類その他の如きものを、被覆組成物に含ませることができる。これら及びこのほかの任意的な成分は当業者に知られているものである。

【0022】本発明の方法によれば、ポリシラザン、充填剤及び何らかの任意的成分を、基材の表面に適用する。これは、いずれのやり方で行うこともできるが、好ましい方法はポリシラザンを溶媒に溶解させ、次いで充填剤を何らかの任意的成分とともにそれに分散させることを必要とする。続いて、この分散液を基材の表面に塗布する。ポリシラザン又は充填剤を溶解又は分散させる

6

のに、そしてより均一な塗布材料を作るのに、いろいろな促進手段、例えば攪拌及び/又は加熱の如きものを、利用することができる。溶媒は、ポリシラザン及び充填剤を溶解又は分散させて、結果として得られる被覆に影響を及ぼさない液体混合物を作る任意の薬剤又は複数の薬剤の混合物でよい。これらの溶媒には、上述の材料を塗布のために求められる濃度に溶解/分散させるのに十分な量の、ベンゼン又はトルエンのような芳香族炭化水素、*n*-ヘプタン又はドデカンのようなアルカン、ケトン、エステル、グリコールエーテル、あるいは環状ジメチルポリシロキサンを含めることができる。一般には、0.1~80重量%混合物、好ましくは1~50重量%混合物を作るのに十分な上記の溶媒が使用される。

【0023】液体法を使用する場合には、ポリシラザン、充填剤、溶媒と、そしていずれかの任意的な成分を含んでなる液体混合物を、基材へ塗布する。この塗布の方法は、回転塗布、浸漬塗布、吹付け塗布又は流し塗りによるものでよい。同様に、被覆はマスキング法あるいはシルクスクリーン法により選択的に付着させてもよい。とは言え、このほかの同等の手段も可能である。

【0024】溶媒は、塗布した基材から後に蒸発させて、その結果ポリシラザンと充填剤の被覆を付着させる。周囲環境への暴露による単純な空気乾燥のような、あるいは真空もしくは穏やかな加熱 (例えば50℃未満) の適用によるような、あるいは熱処理のうちの初期の段階によるような、任意の適当な蒸発の手段を使用することができる。回転塗布を利用する場合には、回転工程で溶媒が除去されるので、追加の乾燥時間が最小限になる。

【0025】上記の方法は液体アプローチを使用することに主として焦点を合わせてはいるが、当業者はここではこのほかの同等の手段もまた機能を果たすであろうことを認めよう。

【0026】次いで、ポリシラザンと充填剤の被覆を、典型的にはそれを十分な温度に加熱して、セラミックに変える。一般には、この温度は、熱分解の雰囲気に応じて50~1000℃の範囲内である。好ましい温度は100~800℃の範囲であり、より好ましくは150~500℃の範囲である。加熱は、一般にはセラミック化するのに十分な時間、典型的には最高で6時間、行われ、3時間未満がより好ましい。

【0027】上記の加熱は、真空から加圧 (超大気圧) までの任意の有効な雰囲気圧力で、且つ、任意の有効な酸化性又は非酸化性の気体環境下で、例えば、空気、O₂、酸素プラズマ、不活性ガス、窒素、アンモニア、アミン類、湿分及びN₂Oを含むもの等の環境下で、行うことができる。

【0028】任意の加熱の方法、例を挙げれば対流オープン、迅速熱処理、ホットプレート、あるいは輻射もしくはマイクロ波エネルギーを利用すること等が、本発明

7

において一般的に有効である。更に、加熱の速度も重要ではないが、可能な限り迅速に加熱することが最も実用的であり、且つ好ましい。

【0029】上述の方法によって、基材上にセラミック被覆が作られる。被覆の厚さは、広い範囲にわたって変えることができる（最高500 μ mまで）。これらの被覆は、いろいろな基材の不ぞろいな表面をならし、比較10 的欠陥がなく、接着特性が優れており、且つ様々な電気的特性（例えば低い誘電率あるいは高い誘電率）を有する。このように、それらは例えば保護層（例、パッシベーション、誘電性又はいたすら防止層）のようないろいろな電子工学用途に対して特に有用である。

【0030】所望ならば、これらの被覆の上に更に別の被覆を適用してもよい。これらには、SiO₂、SiO₂/セラミック酸化物、ケイ素、ケイ素-炭素、ケイ素-窒素、ケイ素-窒素-酸素、ケイ素-窒素-炭素の被覆及び/又はダイヤモンド様の炭素被覆を含めることができる。そのような被覆を適用するための方法は当該技術分野で知られており、これらの多くは米国特許第4756977号明細書に記載されている。殊に好ましい被覆は、シラシクロブタンの化学気相成長によって適用される炭化ケイ素である。この具体的方法は、米国特許第5011706号明細書に記載されている。

【0031】

【実施例】当業者が本発明をより容易に理解することができるように、以下の非限定の例を提供する。

【0032】例1

8

数平均粒子寸法が5 μ mのシリカガラス微小中空球（SDT-60）の0.3gを乳鉢と乳棒で数分間粉碎して、粒子寸法を小さくした。次に、この粉碎したガラス、米国特許第4540803号明細書の方法で作った2gのヒドリドポリシラザン（キシレン中で50重量%固形分）、0.2gのMinusil（商標）、及び0.4gのグリシドキシプロピルトリメトキシシランを混合して、被覆組成物を作った。音波プローブを20秒間使ってこれらの材料を完全に分散させた。この被覆組成物を、50 μ mのドローダウンバーを使用して11.4cm²のアルミニウムパネルの表面に塗布した。この被覆を1.5時間乾燥させた。次いで、被覆したパネルを500℃で1時間加熱した。この被覆は、厚さが12.5 μ mであり、1000倍で調べて割れがなかった。

【0033】例2

数平均粒子寸法が6 μ mのプラズマアルミナ4g、米国特許第4540803号明細書の方法で作った2gのヒドリドポリシラザン（キシレン中で50重量%固形分）、0.4gのグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び1gの環状ポリジメチルシロキサンを混合した。音波プローブを30秒間使ってこれらの材料を完全に分散させた。この被覆組成物を、50 μ mのドローダウンバーを使って11.4cm²のアルミニウムパネルの表面に塗布した。この被覆を5分間乾燥させた。次いで、被覆したパネルを500℃で1時間加熱した。この被覆は、厚さが16.1 μ mであり、1000倍で調べて割れがなかった。